

PAT-NO: JP02003082012A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003082012 A

TITLE: METHOD FOR PRODUCING CROSS-LINKED POLYELECTROLYTE AND  
CROSS-LINKED POLYELECTROLYTE

PUBN-DATE: March 19, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKANIWA, MOTOKI	N/A
GOTO, KOHEI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JSR CORP	N/A

APPL-NO: JP2001275421

APPL-DATE: September 11, 2001

INT-CL (IPC): C08F002/44, C08F283/00 , H01B001/06 , H01B013/00 , H01M008/02  
; H01M008/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cross-linked polyelectrolyte having excellent permanency and useful as a proton conductive membrane such as an electrolyte for primary batteries, an electrolyte for secondary batteries, a solid polyelectrolyte for fuel cells, a display element, various kinds of sensors, a signal transmission medium, a solid capacitor or an ion exchange membrane while maintaining essentially possessed high proton conductivity.

SOLUTION: This cross-linked polyelectrolyte having a high cross-linking density is produced by subjecting a monomer having at least >=2 radically polymerizable groups in one molecule to a polymerizing reaction in the presence of a proton conductive polymer.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82012

(P2003-82012A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
283/00		283/00	4 J 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
13/00		13/00	Z 5 H 0 2 6
// H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-275421 (P2001-275421)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 岡庭 求樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋高分子電解質の製造方法および架橋高分子電解質

(57) 【要約】

【課題】 本来有する高いプロトン伝導性を維持しつつ、かつ恒久性に優れた高分子電解質を提供することを目的とする。一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などのプロトン伝導膜として有用なものを提供する。

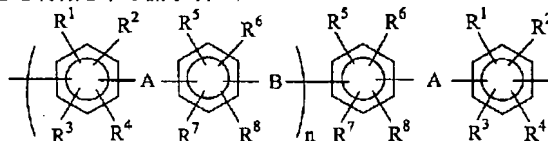
【解決手段】 プロトン伝導性ポリマーの存在下に、一分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーを重合反応させることにより高架橋密度の架橋高分子電解質を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン伝導性ポリマーの存在下に、1分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーを重合反応させることを特徴とする架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項2】 前記2つ以上のラジカル重合性基が、同一または異なり、アクリロイル基またはメタクリロイル基であることを特徴とする請求項1記載の架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項3】 前記プロトン伝導性ポリマーが、スルホン化ポリアリーレンであることを特徴とする請求項1、\*

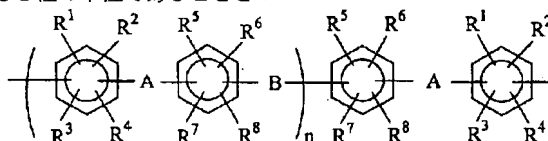


…(a2)

(一般式(a2)中、Aは独立に電子吸引性の基であり、Bは独立に電子供与性の原子又は2価の基であり、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、 $n$ は2以上の整数である。)

【請求項6】 前記ポリアリーレン系重合体が、(a)主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、(b)主鎖に電子吸引性基を有しない芳香族化合物単位とを含むポリアリーレン系重合体であることを特徴とする請求項4記載の架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項7】 前記単位(a)が、下記一般式(a1)および(a2)で表される単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の単位であり、かつ、前記単位(b)が、下記一般式(b1)～(b4)で表される単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の単位であることを※

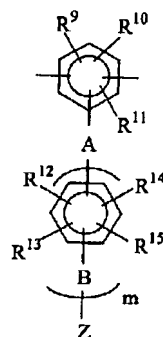


…(a2)

(一般式(a2)中、Aは独立に電子吸引性の基であり、Bは独立に電子供与性の原子又は2価の基であり、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、 $n$ は2以上の整数である。)

## 【化4】

★



…(b1)

(一般式(b1)中、Aは電子吸引性の基であり、Bは

\* 2記載の架橋高分子電解質の製造方法。

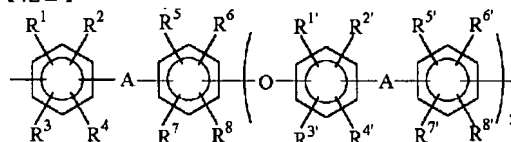
【請求項4】 前記スルホン化ポリアリーレンが、(a)主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位を含むポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項3記載の架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項5】 前記単位(a)が、下記一般式(a2)で表される単位であることを特徴とする請求項4記載の架橋高分子電解質の製造方法。

## 【化1】

※特徴とする請求項6記載の架橋高分子電解質の製造方法。

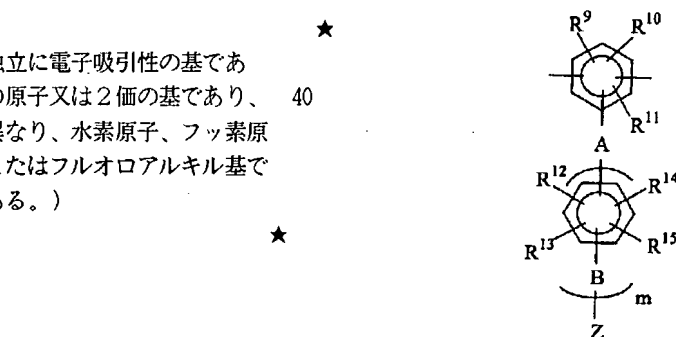
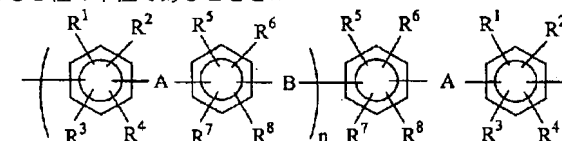
## 【化2】



…(a1)

(一般式(a1)中、Aは独立に電子吸引性基であり、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{1'} \sim R^{8'}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、 $r$ は0または1の整数である。)

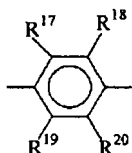
## 【化3】



3

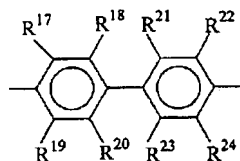
独立に電子供与性の原子または2価の基であり、 $R^9 \sim R^{15}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、 $Z$ はアリール基であり、 $m$ は0、1または2の整数である。）

【化5】



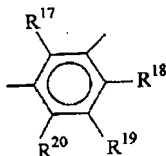
… (b2)

【化6】



… (b3)

【化7】



… (b4)

(上記一般式 (b2) ~ (b4) 中、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【請求項8】N-メチルピロリドンへの不溶分が40重量%以上であることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項記載の製造方法により得られた架橋高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性固体高分子電解質に関し、さらに詳しくは、高分子電解質型燃料電池や水電解セルなどの固体高分子電解質膜などに好適に用いられる耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質およびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、高分子電解質型燃料電池や水電解セルにおける高分子電解質膜として利用される。

4

【0003】高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極(燃料極)へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極(空気極)へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより燃料電池反応の逆反応が起こり水素と酸素を製造するものである。

【0004】しかしながら、実際の燃料電池や水電解ではこれらの主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素( $H_2O_2$ )の生成である。この過酸化水素( $H_2O_2$ )の生成には、水素極では、ガス中に不純物としてあるいは意図的に混ぜることによって混入している酸素、もしくは酸素極で電解質に与えられ水素極に拡散してきた酸素が反応に関与すると考えられ、一方、水電解でもほぼ同様に過酸化水素( $H_2O_2$ )を生成する副反応が起こりうる。

【0005】そして、これらの電極上で発生した過酸化水素は、電極から拡散等により離反して、電解質中に移動する。この過酸化水素は酸化力の強い物質であるため、電解質を構成する多くの有機物を酸化する。その詳しいメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、多くの場合、過酸化水素がラジカル化し、生成した過酸化水素ラジカルが酸化反応の直接の反応物質になっていると考えられる。

【0006】特開2001-118591号公報では、高分子電解質の耐久性を向上させるために、電池反応によって発生する過酸化物に対する耐酸化性に優れた高耐久性高分子電解質が開示されている。該公報では、具体的には高分子電解質中に過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する金属過酸化物などの過酸化物安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を電解質高分子に化学結合により導入するかの少なくともいずれかの手段をとっている。しかし、金属過酸化物を高分子電解質中に配合すると、極端に膜強度が低下するため、高分子電解膜を用いて燃料電池を実際に作成する際の取り付け作業時等に高分子電解膜が破れたりする重大な問題点が発生する。また、フェノール性水酸基を電解質高分子に化学結合により導入する方法により高いラジカル耐性を発現するには非常に多くのフェノール性水酸基の導入が必要であり、高分子電解質のプロトン伝導度が低下する致命的な問題が発生するため、高いプロトン伝導性を維持しながら高いラジカル耐性および強靱なフィルム強度を維持する方法は限界があり、まだ不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、本来有する高いプロトン伝導性を維持しつつ、かつ恒久性に優れた高分子電解質を提供することを目的とするものである。

50 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、プロトン伝導性ポリマーの存在下に、1分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーを重合反応させて架橋高分子電解質を製造する方法に関するものである。また、この製造方法によって得られた、N-メチルピロリドンへの不溶分が40重量%以上である架橋高分子電解質自体に関するものである。

【0009】1. [プロトン伝導性ポリマー]

プロトン伝導性ポリマーは、電解質基と炭化水素部とを有するものであって、電解質基としては、スルホン酸基、カルボン酸基等のイオン形成性官能基が挙げられる。さらに、プロトン伝導性ポリマーの炭化水素部には、電解質基を導入することが可能な部分に対し、前記電解質基が所定の導入率で導入されている。

【0010】上記電解質基が導入される炭化水素部を有する高分子化合物の具体例としては、ポリアリーレンスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリ(トリフルオロスチレン)樹脂、架橋型(トリフルオロスチレン)樹脂、ポリ(2,3-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン)樹脂、ポリ(アリーレンエーテルスルホン)樹脂、ポリ(フェニルキノサンリン)樹脂、ポリ(ベンジルシラン)樹脂、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレン-グラフト-テトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。

【0011】本発明においては、好ましくは、プロトン伝導性ポリマーとしてスルホン化ポリアリーレンが用いられる。また、プロトン伝導性ポリマー中にラジカル反応性基を有すると、本発明で用いる1分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの使用量が少なくても、N-メチルピロリドンの不溶分が多い架橋高分子電解質が得られるので好ましい。該ラジカル反応性基としては、フリーラジカルにより容易に水素原子が引き抜かれる3級炭素を有するアルキル基(具体例: イソプロピル基)、アリール基、ビニル基、メルカプト基、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができる。特に、3級炭素を有するアルキル基の場合は、スルホン化後もこの3級炭素を有するアルキル基がポリマー中に残存しやすいため、架橋反応点として効率よくこの官能基が作用し、より高度に架橋した架橋高分子電解質が得られるため好ましい。

【0012】スルホン化反応前のポリアリーレンとしては、(a)主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位(以下、単位(A)という)を含むポリアリーレン系重合体であることが、上記単位(A)により主鎖中に屈曲性構造を有するために靱性が高く、好ましい。

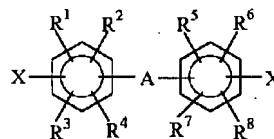
【0013】また、上記単位(A)と、(b)主鎖に電子吸引性基を有しない芳香族化合物単位(以下、単位(B)という)とを含むポリアリーレン系重合体であることが、単位(B)によりスルホン酸基の導入上限量を制御でき、スルホン化しても靱性および耐熱水性が低下しにくく、靱性、機械的強度、弾性率、抗膨潤性に優れたものであるため、よりこのまじい。

【0014】(1)単位(A)を構成するモノマー

単位(A)を構成するモノマー(以下、「モノマー(A)」という)として、好ましくは、下記一般式(a1-1m)、(a1-2m)および(a2m)で表されるモノマー(以下、順に「モノマー(A1)」、「モノマー(A2)」、「モノマー(A3)」という)が挙げられる。

【0015】

【化8】



…(a1-1m)

(一般式(a1-1m)中、Xは独立に塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または $-\text{OSO}_2\text{Y}$ (ここで、Yはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す)であり、Aは電子吸引性基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリール基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【0016】上記一般式(a1-1m)中、電子吸引性基(A)としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (ここで、pは1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ などが挙げられる。

【0017】同じく、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基などが、フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。3級炭素を有するイソプロピル基などは、架橋反応の際の架橋点として作用し、効率よく架橋反応が起こるためこのまじい。

【0018】おなじく、 $-\text{OSO}_2\text{Y}$ 中のZとしては、アルキル基としてメチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としてトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、アリール基としてフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【0019】上記モノマー(A1)の具体例を次にしめす。(A1-1) 4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジプロモベンゾフェノン、2,4'-ジプロモベンゾフェノン、3,3'-ジプロモベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、2,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-

ジヨードベンゾフェノン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン。

【0020】(A1-2) 4,4'-ジクロロベンズアニリド、3,3'-ジクロロベンズアニリド、3,4'-ジクロロベンズアニリド、4,4'-ジブロモベンズアニリド、3,3'-ジブロモベンズアニリド、3,4'-ジブロモベンズアニリド、4,4'-ジヨードベンズアニリド、3,3'-ジヨードベンズアニリド、3,4'-ジヨードベンズアニリド。

【0021】(A1-3) ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、ビス(クロロフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(クロロフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(クロロフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(クロロフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(クロロフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(クロロフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(クロロフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(ブロモフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ブロモフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ブロモフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ブロモフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(ブロモフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ブロモフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ブロモフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ブロモフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ブロモフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(ヨードフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ヨードフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ヨードフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ヨードフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(ヨードフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ヨードフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ヨードフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ヨードフェニル)エイコサフルオロデカン。

【0022】(A1-4) 2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン。

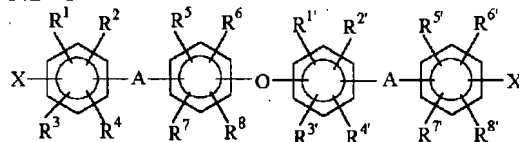
【0023】(A1-5) 4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、4-ブ

ロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル (A1-6) ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(3-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(3-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド。

【0024】(A1-7) ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(3-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(3-ヨードフェニル)スルホン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン。

【0025】

【化9】



… (a1-2m)

(一般式 (a1-2m) 中、X、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、式 (a1-1m) に関して定義したとおりであり、Aは独立に式 (a1-1m) に関して定義したとおりの電子吸引性基であり、R<sup>1'</sup>~R<sup>8'</sup>は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

上記一般式 (a1-2m) 中のアルキル基、フルオロアルキル基としては、一般式 (a1-1m) に関して定義したとおりのものである。

【0026】上記モノマー (A2) の具体例を次にしめす。(A2-1) 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル。

【0027】(A2-2) 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベ

ンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-プロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル。

【0028】(A2-3) 4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ブromoフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル。

【0029】(A2-4) 4,4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフ

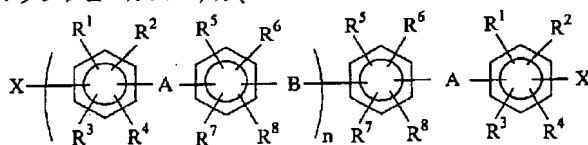
エニルエーテルジカルボキシレート、3,4'-ビス(4-クロ  
 ロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、  
 4,4'-ビス(3-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカル  
 ボキシレート、3,4'-ビス(3-クロロフェニル)ジフェ  
 ニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス(4-プロモ  
 フェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3,  
 4'-ビス(4-プロモフェニル)ジフェニルエーテルジカル  
 ボキシレート、4,4'-ビス(3-プロモフェニル)ジフェニ  
 ルエーテルジカルボキシレート、3,4'-ビス(3-プロモフ  
 ェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-  
 ビス(4-ヨードフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキ  
 シレート、3,4'-ビス(4-ヨードフェニル)ジフェニルエ  
 ーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス(3-ヨードフェニ  
 ル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3,4'-ビス  
 (3-ヨードフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレ  
 ート、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキ  
 シフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、  
 3,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェ  
 ニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビ  
 ス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジ  
 フェニルエーテルジカルボキシレート、3,4'-ビス(3-ト  
 リフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニ  
 ルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス(4-メチルス  
 ルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボ  
 キシレート、3,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェ  
 ニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビ  
 ス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエ  
 ーテルジカルボキシレート、3,4'-ビス(3-メチルスルフォ  
 ニロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレ  
 ート。

【0030】(A2-5) 4,4'-ビス〔(4-クロロフェニル)-  
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエー  
テル、3,4'-ビス〔(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘ  
キサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビ  
ス〔(3-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ  
プロピル〕ジフェニルエーテル、3,4'-ビス〔(3-クロロ  
フェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフ  
ェニルエーテル、4,4'-ビス[(4-ブromoフェニル)-1,1,  
1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテ  
ル、3,4'-ビス〔(4-ブromoフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキ  
サフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス  
〔(3-ブromoフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプ  
ロピル〕ジフェニルエーテル、3,4'-ビス〔(3-ブromoフ  
ェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェ  
ニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-ヨードフェニル)-1,1,1,  
3,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、  
3,4'-ビス〔(4-ヨードフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフ  
ルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-  
ヨードフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピ  
ル〕ジフェニルエーテル、3,4'-ビス〔(3-ヨードフェニ

12

\* 4,4'-ビス〔(3-ヨードフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-ヨードフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-  
 10 ビス〔(3-ヨードフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-ヨードフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-ヨードフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-  
 20 ビス〔(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシ)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-  
 30 ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-メチルスルフォニロキシフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-  
 40 ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-メチルスルフォニロキシフェニル)オクタフルオロブチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-メチルスルフォニロキシフェニル)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(3-メチルスルフォニロキシ)デカフルオロペンチル〕ジフェニルエーテル。

【化10】



※50※ (一般式 (a 2 m) 中、Aは独立に式 (a 1 - 1 m) で

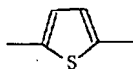


定義した通りの電子吸引性基であり、Bは独立に電子供与性の原子または2価の基であり、Xは独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 $R^1 \sim R^8$ は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、nは2以上、好ましくは2~100、特に好ましくは2~80の整数である。)

【0033】上記一般式(a2m)中の電子供与性の原子または2価の基(B)としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、

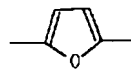
【0034】

【化11】



\*【0035】

【化12】



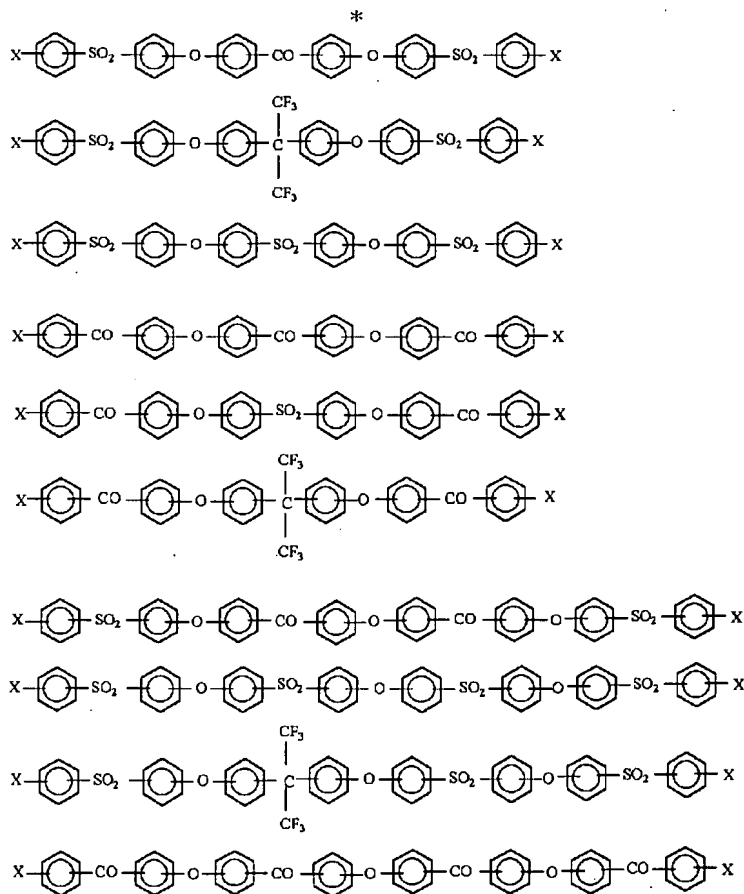
などが挙げられる。

【0036】上記モノマー(A3)の具体例としては、例えば、2,2-ビス[4-(4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、

10 ビス[4-(4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ)フェニル]スルホン、および下記の化学式で示されるものが挙げられる。

【0037】

【化13】



[上記式中、Xは一般式(a2m)に関して定義したとおりである。]

【0038】本発明で利用できる上記モノマー(A3)としては、 $n=2$ で示される単量体の他、 $n$ が2よりも大きな「オリゴマー」ないし「ポリマー」も使用でき ※

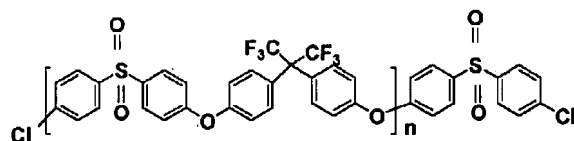
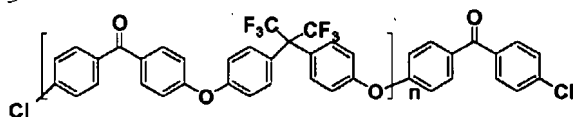
※。例として、分子末端に芳香族クロライドを有する構造のオリゴマーまたはポリマーの具体的構造式を挙げると下記のとおりである。

【0039】

【化14】

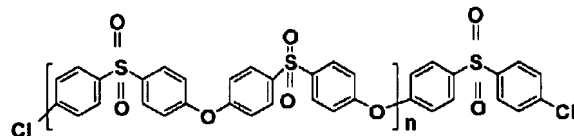
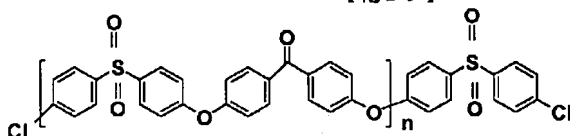
15

16



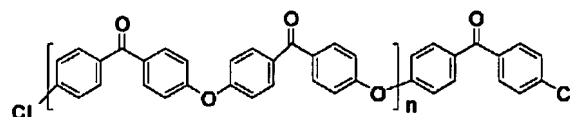
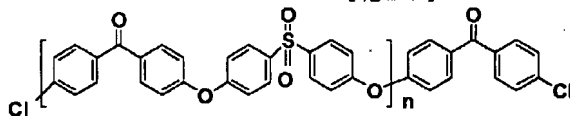
【0040】

\* \* 【化15】



【0041】

※ ※ 【化16】

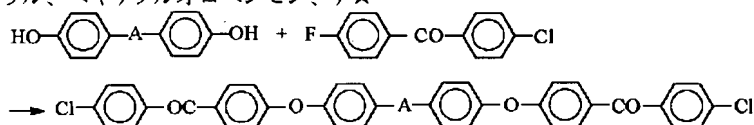


【0042】モノマー（A3）は、例えば、電子供与性基が-O-の場合、電子吸引性基（A）で連結されたビスフェノールと、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デ★

★カフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させて合成することができる。好ましくは、活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個づつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、下記反応のように、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

【0043】

【化17】

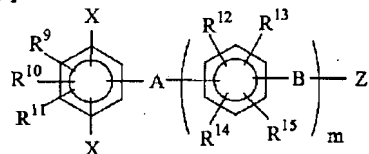


17

【0044】(2) 単位(B)を構成するモノマー単位(B)を構成するモノマー(以下、モノマー(B)という)として、好ましくは、下記一般式(b1m)～(b4m)で表されるものモノマー(以下、各々、順に「モノマー(B1)」、「モノマー(B2)」、「モノマー(B3)」、「モノマー(B4)」という)が挙げられる。

【0045】

【化18】



…(b1m)

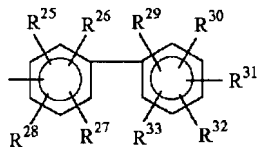
(一般式(b1m)中、Aは式(a1-1m)に関して定義したおりの電子吸引性基であり、Bは独立に式(a2m)に関して定義したおりの電子供与性の原子又は基であり、Xは独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、R<sup>9</sup>～R<sup>15</sup>は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Zはアリール基であり、mは0、1または2の整数である。)

上記アルキル基またはフルオロアルキル基としては、式(a1-1m)に関して定義したとおりである。イソプロピル基などの3級炭素を有するアルキル基であると、架橋反応の際、架橋反応点として作用し、高度の架橋した架橋高分子電解質がえられるので好ましい。

【0046】上記Zに係るアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、式：

【0047】

【化19】



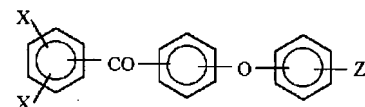
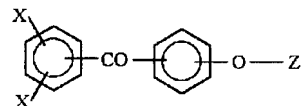
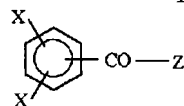
(式中、R<sup>25</sup>～R<sup>33</sup>は式(b1m)に関してR<sup>9</sup>～R<sup>15</sup>で定義したものと同じである。)で表されるビフェニル基が挙げられる。

【0048】モノマー(B1)としては、例えば、以下の式で表される化合物が挙げられる。

【0049】

【化20】

18

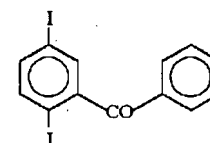
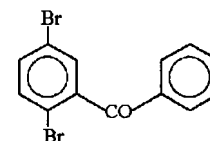
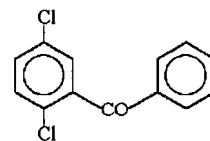


[式中、X及びZは一般式(b1m)で定義したとおりである。]

【0050】さらに具体的には、モノマー(B1)の例としては、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル2,5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル2,4-ジクロロベンゾエート、また、下記式で表されるものが挙げられる。

【0051】

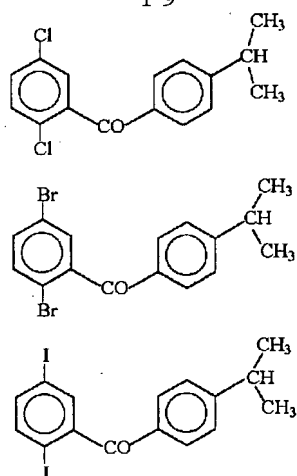
【化21】



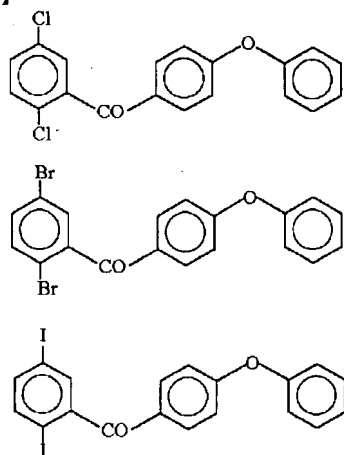
【0052】

【化22】

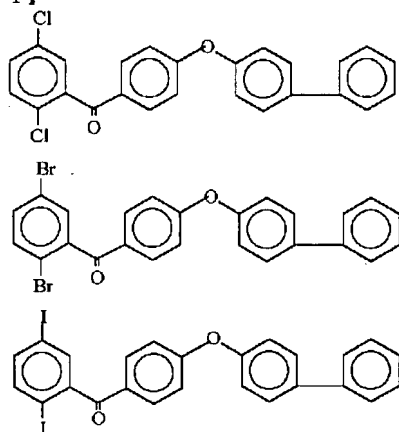
19



【0053】  
【化23】



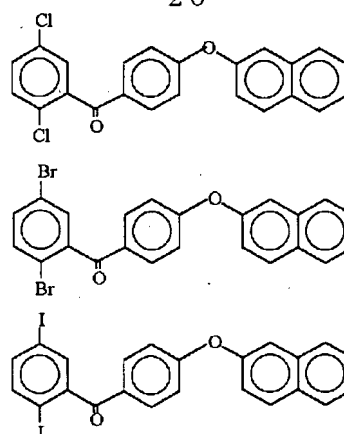
【0054】  
【化24】



【0055】  
【化25】

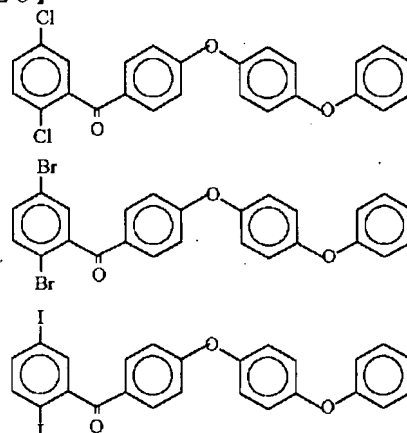


20



10

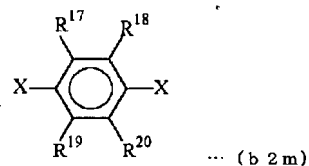
【0056】  
【化26】



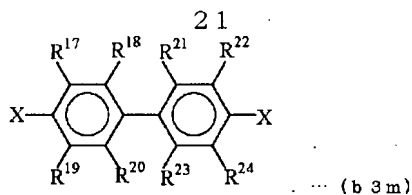
20

【0057】モノマー (B1) は、例えば、2,5-ジクロロ-4'-[(4-フェノキシ)フェノキシ]ベンゾフェノン  
 30 例にとると、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン  
 とp-フェノキシフェノールとを出発反応原料とし、こ  
 れに炭酸カリウムを加えて反応性の高いフェノキシドに  
 変え、また反応溶媒として、ジメチルアセトアミド、ト  
 ルエン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド  
 などの非プロトン系双極子極性溶媒などを用い、反応温  
 度80~200℃で1~30時間反応させることにより、合成  
 することができる。

【0058】  
40 【化27】

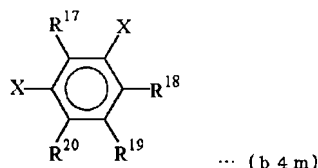


【0059】  
【化28】



【0060】

【化29】



(上記一般式 (b 2 m)、(b 3 m) および (b 4 m) 中、Xは独立に塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または

-OSO<sub>2</sub>Y(ここで、Yはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す)であり、R<sup>17</sup>~R<sup>24</sup>は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリ

ル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。) 【0061】一般式 (b 2 m) ~ (b 4 m) において、R<sup>17</sup>~R<sup>24</sup>がアルキル基の場合は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられ、フルオロアルキル基の場合は、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。

【0062】上記モノマー (B 2) の具体例としては、次のものが挙げられる。p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジプロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジプロモ-p-キシレン、2,5-ジヨード-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,5-ジプロモベンゾトリフルオライド、2,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジプロモ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン。上記のなかでも好ましいものは、p-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド

である。 【0063】上記モノマー (B 3) の具体例としては、次のものが挙げられる。4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロベニルビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-

22

メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル。上記のなかでも好ましいものは、4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロベニルビフェニルである。

【0064】上記モノマー (B 4) の具体例としては、次のものが挙げられる。m-ジクロロベンゼン、m-ジプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジプロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジプロモトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジプロモトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジプロモベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジプロモトリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,3-ジプロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン。上記のなかでも好ましいものは、m-ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド

である。 【0065】本発明のポリアリーレン系共重合体の (b) 単位を構成するためのモノマー (B) としては、上記モノマー (B 1) ~ (B 4) のなかでも、溶解性、高分子量化の面から、特に、ジクロロ安息香酸誘導体、例えば、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシフェニルベンゾエート、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシフェニルベンゾエートを使用することが好ましい。

【0066】(3) ポリアリーレン系共重合体の合成 (a) 主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、(b) 主鎖に電子吸引性基を有しない芳香族化合物単位とを有するポリアリーレン系共重合体は、上記モノマー (A 1)、モノマー (A 2) およびモノマー (A 3) からなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマー (A) と、上記モノマー (B 1)、モノマー (B 2)、モノマー (B 3) およびモノマー (B 4) からなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマー (B) とのカップリング反応により合成することができる。

【0067】ポリアリーレン系共重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、(1) 遷移金属塩および配位子となる化合物 (以下、配位子成分という)、または配位子が配位された遷移金属錯体 (銅塩を含む)、ならびに (2) 還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

【0068】ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケ

ル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0069】また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0070】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

【0071】上記触媒系に使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0072】また、触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0073】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0074】触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0075】また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、重合が十分に進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。

【0076】さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001~100モル、好ましくは0.01~1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

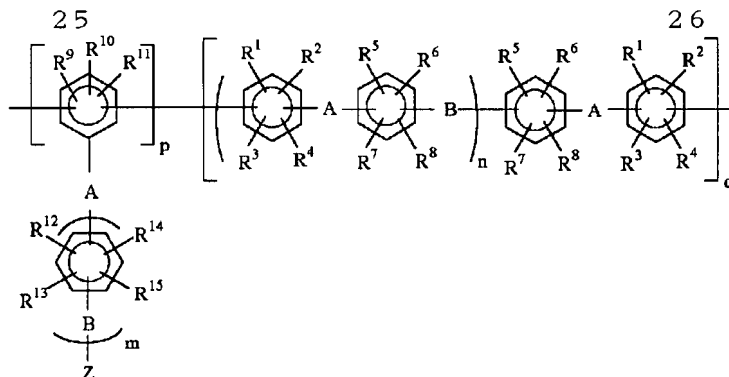
【0077】ポリアリーレン系共重合体の合成のため使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1~90重量%、好ましくは5~40重量%である。

【0078】また、ポリアリーレン系共重合体を重合する際の重合温度は、通常、0~200℃、好ましくは50~120℃である。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間である。

【0079】ここで、例えば、モノマー(A3)とモノマー(B1)を用いて上記の条件で重合させることにより、一般式：

【0080】

【化30】



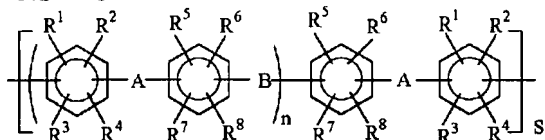
(ここで、A、B、Z、 $R^1 \sim R^{15}$ 、m及びnは上述のとおりであり、p及びqは独立にそれぞれの繰返し単位の数を示し、p/qの比(即ち、上記二つの繰返し単位のモル比)は99/1~20/80である。)で表される共重合体が得られる。

【0081】ポリアリーレン系共重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,230 \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ のC-O-C吸収、 $1,640 \sim 1,660 \text{ cm}^{-1}$ のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )により、 $6.8 \sim 8.0 \text{ ppm}$ の芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0082】(4)ポリアリーレン系重合体の合成  
上記ポリアリーレン系共重合体の場合と同様な方法・条件によって、モノマー(A3)のみを原料として用いて、下記構造式(A)のポリアリーレン系重合体を合成することができる。

【0083】

【化31】



…(A)(ここで、A、B、Z、 $R^1 \sim R^8$ 、及びnは上述のとおりであり、sは繰返し単位の数を示す。)

【0084】(5)ポリアリーレン系(共)重合体のスルホン化

次に、スルホン酸基を有する(共)重合体は、スルホン酸基を有しない上記(共)重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。

【0085】スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、公知の条件でスルホン化することができる。

【0086】溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの\*

エーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ である。また、反応時間は、通常、0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0087】このようにして得られる、本発明のスルホン酸基含有(共)重合体中の、スルホン酸基量は、0.5~3ミリグラム当量/g、好ましくは0.8~2.8ミリグラム当量/gである。0.5ミリグラム当量/g未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方3ミリグラム当量/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0088】上記のスルホン酸基量は、モノマー(A)とモノマー(B)の使用割合、さらにモノマー(A)およびモノマー(B)の種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

【0089】また、このようにして得られるスルホン酸基含有ポリアリーレン系(共)重合体のスルホン化前の前駆体のポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、 $10 \times 10^3 \sim 1,000 \times 10^3$ 、好ましくは $20 \times 10^3 \sim 800 \times 10^3$ である。 $10 \times 10^3$ 未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、 $1,000 \times 10^3$ を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0090】なお、スルホン酸基含有ポリアリーレン系(共)重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,030 \sim 1,045 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,160 \sim 1,190 \text{ cm}^{-1}$ のS=O吸収、 $1,130 \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ のC-O-C吸収、 $1,640 \sim 1,660 \text{ cm}^{-1}$ のC=O吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )により、 $6.8 \sim 8.0 \text{ ppm}$ の芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0091】また、本発明に係るスルホン酸基含有(共)重合体とともに、硫酸、リン酸などの無機酸、カ

ルボン酸等の有機酸、適量の水などを併用しても良い。  
【0092】2. [プロトン伝導性ポリマーの存在下における架橋性モノマーの重合]

プロトン伝導性ポリマーの存在下において架橋性モノマーをラジカル重合反応させることにより、本発明に係る架橋高分子電解質を得ることができる。プロトン伝導性ポリマーと架橋性モノマーの使用割合は、99.9〜50/0.1〜50重量比、好ましくは99.9〜70/0.1〜30である。

【0093】重合反応としては、熱、光または還元剤の作用によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤の存在下、架橋性モノマーを反応させることがより好ましい。

【0094】このラジカル重合開始剤としては、有機過酸化化物、アゾビス系ラジカル重合開始剤が挙げられる。有機過酸化化物を用いると、より架橋反応が進行するので好ましい。

【0095】有機過酸化化物の具体例としては、(1) アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、イソブチロイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキサド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、 $m$ -トルオイルベンゾイルパーオキシド、などのジアシルパーオキシド類；

【0096】(2) メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；

【0097】(3) 過酸化水素、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、 $p$ -メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、 $t$ -ヘキシルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類；

【0098】(4) ジ- $t$ -ブチルパーオキシド、ジミルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベン、2,5-ジメチル-2,5-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、 $t$ -ブチルミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキシド類；

【0099】(5)  $t$ -ブチルパーオキシアセテート、 $t$ -ブチルパーオキシピバレート、 $t$ -ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシイソブチレート、 $t$ -ヘキシルパーオキシイソプロピル

モノカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシマレエート、 $t$ -ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス( $m$ -トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 $t$ -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 $t$ -ブチルパーオキシネオドデカノエート、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $t$ -ヘキシルパーオキシベンゾエート、ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 $t$ -ブチルパーオキシ $m$ -トルオイルベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ( $t$ -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのパーオキシエステル類；

【0100】(6) 1,1-ビス( $t$ -ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス( $t$ -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2,2-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)ブタン、 $n$ -ブチル4,4-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(4,4-ジ- $t$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)アロバンなどのパーオキシケタール類；

【0101】(7) ジ- $n$ -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4- $t$ -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、その他、 $t$ -ブチルトリメチルシリルパーオキシドなどが挙げられる。

【0102】アゾビス系ラジカル重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル))-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-(1-ヒドロキシブチル))プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-(2-プロベニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(N-ブチル



29

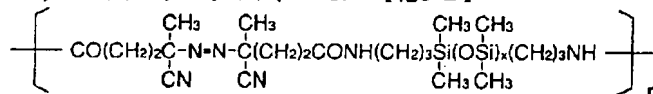
-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジサルフェート・ジハイドレート、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、

30

\*2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドキシム)、ジメチル2,2'-アゾビスブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)および下記式で表される重合体などが挙げられる。

【0103】

\*10 【化32】

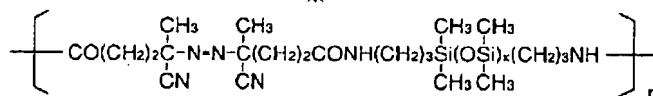


(分子量: 約30,000~40,000)

※【化33】

【0104】

※

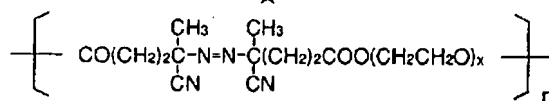


(分子量: 約70,000~90,000)

★【化34】

【0105】

★

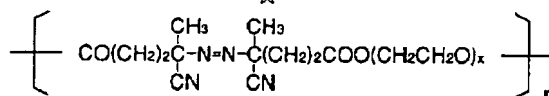


(分子量: 約15,000~30,000)

☆【化35】

【0106】

☆



(分子量: 約25,000~40,000) なお、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類もラジカル重合開始剤として用いることができる。

【0107】1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの重合性基の数は、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、特に好ましくは5ないし6である。1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリジルエーテルにヒドロキシ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、p-またはm-ジビニルベンゼン、トリエチレングリコールジビニルエーテルなどが挙げられる。

◆ル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリジルエーテルにヒドロキシ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、p-またはm-ジビニルベンゼン、トリエチレングリコールジビニルエーテルなどが挙げられる。

【0108】1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの市販品としては、例えば、KAYARAD-DPHA、KAYARAD R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、

D-310、D-330（以上、日本化薬（株）製）ユビマーUV SA1002、SA2007（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#700（大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレート 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-6A（以上、共栄社化学（株）製）、アロニックス M-208、M-210、M-215、M-220、M-240、M-305、M-309、M-315、M-325（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。

【0109】本発明に係る架橋高分子電解質の製造方法において、電解質膜（プロトン伝導膜）を得るには、例えば、スルホン酸基含有共重合体を溶剤に溶解したのち、多官能ラジカル重合性モノマーおよびラジカル重合開始剤を混合したものを、キャストイングによりフィルム状に成形した後に加熱して、溶剤を揮散するとともに、その後より高い温度でラジカル重合・架橋反応させればよい。得られた架橋フィルムは、もはや溶剤には不溶性ないし難溶性のものであり、電解質膜（プロトン伝導膜）として用いることができる。

【0110】上記、キャストイング法における溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤にはさらにメタノールなどのアルコール系溶剤が混合されていてもよい。

【0111】本発明の製造方法で得られる架橋高分子電解質は、膜状体として、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性膜に利用可能である。

【0112】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0113】なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

〔重量平均分子量〕スルホン化前の前駆体ポリマーの重量平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0114】〔スルホン酸基の量〕得られたスルホン化ポリマーの水洗水がpH4～6になるまで洗浄して、フリーの残存している酸を除去後、十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン酸基の量（ミリグラ

ム当量／g）を求めた。

【0115】〔プロトン伝導度の測定〕100％相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HYP4192A）を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

【0116】〔引っ張り強度、引っ張り伸度およびヤング率の測定〕引っ張り強度、引っ張り伸度およびヤング率は、得られたフィルムの室温での引張試験によって測定した。

【0117】〔フェントン試験〕3重量％の過酸化水素に硫酸鉄・七水和物を鉄イオンの濃度が20ppmになるようにフェントン試薬を調製した。250ccのポリエチレン製溶液に200gのフェントン試薬を採取し、3cm×4cm、膜厚＝55μmに切削した高分子電解膜を投入後、密栓後、45℃の恒温水槽に浸漬させ、150hのフェントン試験を行った。フェントン試験後、フィルムを取り出し、イオン交換水にて水洗後、25℃・50％RH・12h状態調製を行い、各種物性測定を行った。フェントン試験における重量保持率は、下記の数式により算出した。

フェントン試験における重量保持率（％）＝フェントン試験後のフィルム重量／フェントン試験前のフィルム重量×100

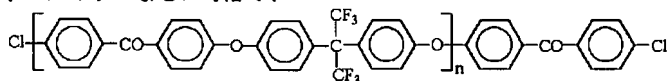
【0118】－合成例1－〔スルホン化ポリマー1の合成〕

（オリゴマーの合成）攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックをとりつけた1Lの三口口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールA) 67.3g (0.20mol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン(4,4'-DCBP) 60.3g (0.24mol)、炭酸カリウム 71.9g (0.52mol)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC) 300mL、トルエン150mLをとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下 130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を 130℃から徐々に150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-DCBP 10.0g (0.040mol)を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を4Lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン 300mLに溶解した。これをメタノール4Lに再沈殿し、目的の化

33

合物95g(収率85%)を得た。

【0119】得られた重合体のGPC(THF溶媒)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は4,200、重量平均分子量は8,300であった。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホンなどに可溶で、T\*



…(I)

で表される構造を有すると推定され、該構造と上記の数平均分子量とからみて、nの平均値は7.8と求められた。

【0122】(ポリアリーレン系共重合体の合成) 前記式(I)のオリゴマー28.4g(2.87mmol)、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン(DCPPB)29.2g(67.1mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.37g(2.1mmol)、よう化ナトリウム1.36g(9.07mmol)、トリフェニルホスフィン7.34g(28.0mmol)、亜鉛末1.0g(168mmol)をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチルピロリドン(NMP)130mlを加え、80℃に加熱し、4時間攪拌し、重合をおこなった。重合溶液をTHFで希釈し、塩酸/メタノールで凝固回収し、メタノール洗浄を繰り返す、THFで溶解、メタノールへ再沈殿による精製し、回収したポリマーを真空乾燥し目的の共重合体50.7g(96%)を得た。GPC(THF)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は40,000、重量平均分子量は145,000であった。

【0123】(スルホン化ポリマー1の調製) 上記で得た共重合体25gを500mlのセパラブルフラスコに入れ、96%硫酸250mlを加え、窒素気流下で24時間攪拌した。得られた溶液を大量のイオン交換水の中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。洗浄水のpHが中性になるまでポリマーの洗浄を繰り返した。乾燥して、29g(96%)のスルホン化ポリマーを得た。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は、1.70ミリグラム当量/gであった。

【0124】-合成例2-[スルホン化ポリマー2の合成]

2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン193.5g(540mmol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン15.1g(60mmol)、ヨウ化ナトリウム11.7g(78mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド11.8g(1.8mmol)、トリフェニルホスフィン63.0g(240mmol)、亜鉛94.1g(1.44mmol)を環流管、三方コックを取り付けた三口フラスコに入れ、70℃のオイルバスにつけ、窒素置換後、窒素雰囲気下にN-メチル-2-ピロリドン1,000ml加え、反応を開始した。20時間反応後、N-メチル-2-ピロリドン500mlで希釈し、1:10塩酸/メタノール溶液に重合反応液を注ぎ、※50

34

\*gは110℃、熱分解温度は498℃であった。

【0120】得られたオリゴマーは式(I)：

【0121】

【化36】

※ポリマーを析出、洗浄後、ろ過、真空乾燥後、白色の粉末を得た。収量は、153gであった。また、重量平均分子量は、159,000であった。得られたポリマーをN-メチル-2-ピロリドンを用いて製膜し、メタノール中に浸漬したが膨潤は観察されなかった。

【0125】上記得られたポリマー150gに対し、濃硫酸1,500mlを加え室温で24時間、攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。pH7になるまでポリマーの水洗浄を続け、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90℃で真空乾燥した。スルホン化ポリマーの収量は、179gであった。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は、2.45ミリグラム当量/gであった。

【0126】-実施例1-

上記合成例1で得られたスルホン化ポリマー1の10%NMP溶液900重量部(スルホン化ポリマー1固形分量90重量部)、架橋性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物(商品名: KAYARAD-D PHA(日本化薬(株)製))10重量部および過酸化水素(ジ-tert-ブチルパーオキサイド)1部を混合して均一なNMP溶液を調整した。

【0127】ドクターブレードを用い、このNMP溶液をガラス基板上に55μmの厚さで塗布した後、70℃にて1時間オーブンをを用い予備乾燥させ、塗膜をガラス基板から剥がした。フィルムを耐熱テープでアルミ板上に固定化後、さらに170℃で1時間加熱処理し、架橋性モノマーの重合・架橋反応を行い目的とする架橋高分子電解膜を得た。次いで、塗膜中に残存するNMPを完全に除去するため、蒸留水中に室温で7日間浸漬させ、残存NMPを除去した。その後、フィルム乾燥を行った。

【0128】このフィルム状架橋高分子電解質についてN-メチルピロリドン(NMP)への不溶分を測定したところ、95重量%であり、高度に架橋されている構造のフィルムであることがわかった。フィルムを25℃・50%RH12時間状態調整後、各種物性測定を行った。結果を表1に示す。当該フィルムは、フェントン試験の前後で、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

【0129】-比較例1-

上記実施例1において、重合・架橋を行わないで、スル

35

36

ホン化ポリマー1を100重量部用いて、フィルムを得た。各種物性測定結果を表1に示す。

【0130】－実施例2－

実施例1において、スルホン化ポリマー1に代えて、合成例2で得たスルホン化ポリマー2を用いること以外は、実施例1と同様にしてフィルム状架橋高分子電解質を得た。各種物性測定結果を表1に示す。

\*【0131】－比較例2－

上記実施例2において、重合・架橋を行わないで、スルホン化ポリマー2を100重量部用いて、フィルムを得た。各種物性測定結果を表1に示す。

【0132】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ポリマー成分	スルホン化ポリマー1(重量部)	90		100	
	スルホン化ポリマー2(重量部)		90		100
モノマー	KAYARAD-DPHA(日本化薬製)(重量部)	10	10	—	—
重合開始剤	ジ-tert-ブチルパーオキシド(重量部)	1	1	—	—
【耐久試験データ】					
フェントン試験前 (架橋反応後)	重量保持率(%)	100	100	100	100
	NMP不溶部(%)	95	96	0	0
	イオン交換容量	1.7	2.43	2.33	2.41
	プロトン伝導度(S/cm)at85°C, 90%RH	0.145	0.176	0.173	0.175
	重量平均分子量	276000	487000	458000	471000
	数平均分子量	67000	75200	74500	77300
	ヤング率(MPa)	2510	3250	3050	3080
	引っ張り強度(MPa)	67	102	88	89
	引っ張り伸び(%)	45	5.1	4.7	5.5
フェントン試験後	重量保持率(%)	97	100	0	0
	NMP不溶部(%)	93	92	塗膜測定不能	塗膜測定不能
	イオン交換容量	1.7	2.45	塗膜測定不能	塗膜測定不能
	プロトン伝導度(S/cm)at85°C, 90%RH	0.147	0.176	溶解不能	溶解不能
	重量平均分子量	274000	482000	の。	の。
	数平均分子量	65800	74900	の。	の。
	ヤング率(MPa)	2490	3160	ため	ため
	引っ張り強度(MPa)	68	92		
	引っ張り伸び(%)	55	5.1		

【0133】

【発明の効果】本発明によれば、本来必要とされる高いプロトン伝導性を維持し、かつ耐久性に極めて優れる架橋高分子電解質を提供することが可能になった。そして、この架橋高分子電解質は、プロトン伝導性ポリマーが架橋性モノマーにより高度に架橋されているため、特※

※に高耐久性の燃料電池のプロトン伝導膜として好適に使用することができる。また、このものは、一次電池用電解質、二次電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

Fターム(参考) 4J011 PA83 PA90 PA94 PC02

4J026 AC36 BA28 GA02

5G301 CD01

5H026 AA06 CX05 EE17 EE18